

[Scope of claim]

[claim 1] A binder resin composition characterized by comprising a carboxyl group-containing and chlorinated syndiotactic polyolefin resin having chlorine content being 0.1 ~ 40 wt%, having grafting weight of α , β -unsaturated carboxylic acid and/or its acid anhydride being 0.5 ~ 10 weight % (with the proviso that cases of chlorine content being 10 ~ 40 weight % and grafting weight of α , β -unsaturated carboxylic acid and/or its acid anhydride are excluded) and having weight-averaged molecular weight being 30000 ~ 220000, and an organic solvent.

[claim 2] The binder resin composition described in claim 1, wherein an epoxy compound is further added as a stabilizer.

[claim 3] A preparing process for the binder resin composition characterized by graft-copolymerizing syndiotactic polyolefin produced with use of a metallocene compound as the polymerizing catalyst with 0.5 ~ 10 wt. % of α , β -unsaturated carboxylic acid and/or its acid anhydride, thereafter dissolving carboxyl group-containing chlorinated syndiotactic polyolefin resin of weight-averaged molecular weight being 30000 ~ 220000 which is chlorinated up to 0.1 ~ 40 wt. % of chlorine content (in proviso that cases, in which the chlorine content is 0.1 ~ 40 wt. % and the grafting amount of α , β -unsaturated carboxylic acid and/or its acid anhydride is 1 ~ 10 wt.%, are excluded) into an organic solvent.

[claim 4] A preparing process for the binder resin composition characterized by chlorinating syndiotactic polyolefin produced with use of a metallocene compound as the polymerizing catalyst, thereafter dissolving carboxylic group-containing chlorinated syndiotactic polyolefin resin of weight-averaged molecular weight being 30000 ~ 220000 which is graft-copolymerized with 0.5 ~ 10 wt.% of α , β -unsaturated carboxylic acid and/or its acid anhydride (in proviso that cases, in which the chlorine

content is 0.1 ~ 40 wt.% and the grafting amount of α , β -unsaturated carboxylic acid and/or its acid anhydride is 1 ~ 10 wt.%, are excluded) into an organic solvent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-114961

(P2001-114961A)

7

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 23/28		C 0 8 L 23/28	4 J 0 0 2
C 0 8 F 4/642		C 0 8 F 4/642	4 J 0 2 8
C 0 8 K 5/06		C 0 8 K 5/06	4 J 0 3 8
C 0 8 L 51/06		C 0 8 L 51/06	
// C 0 9 D 123/28		C 0 9 D 123/28	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-295128

(22) 出願日 平成11年10月18日 (1999. 10. 18)

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 上田 隆明

山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙株式会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 浦田 啓司

山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙株式会社化成品開発研究所内

(74) 代理人 100063484

弁理士 箕浦 清

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バインダー樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 新規なバインダー樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 塩素含有率が0.1~40重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物のグラフト量が0.5~10重量%、重量平均分子量が30000~220000であるカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂及び有機溶剤からなることを特徴とするバインダー樹脂組成物。

【効果】 メタロセン化合物を用いて製造したカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂は、塩素含有率が低くても液状が良好であり、ポリオレフィン系素材との密着性、耐溶剤性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素含有率が0.1～40重量%、 α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物のグラフト量が0.5～10重量%（但し、塩素含有率が10～40重量%でかつ α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物のグラフト量が1～10重量%である場合は除く）、重量平均分子量が30000～220000であるカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂及び有機溶剤からなることを特徴とするバインダー樹脂組成物。

【請求項2】 さらに安定剤としてエポキシ化合物を添加してなる請求項1記載のバインダー樹脂組成物。

【請求項3】 重合触媒としてメタロセン化合物を用いて製造されたシンジオタクチックポリオレフィンに、 α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物を0.5～10重量%グラフト共重合した後、塩素含有率が0.1～40重量%まで塩素化した（但し、塩素含有率が10～40重量%でかつ α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物のグラフト量が1～10重量%である場合は除く）、重量平均分子量が30000～220000であるカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂を有機溶剤に溶解することを特徴とするバインダー樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 重合触媒としてメタロセン化合物を用いて製造されたシンジオタクチックポリオレフィンに、塩素含有率が0.1～40重量%まで塩素化した後、 α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物を0.5～10重量%グラフト共重合した（但し、塩素含有率が10～40重量%でかつ α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物のグラフト量が1～10重量%である場合は除く）、重量平均分子量が30000～220000であるカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂を有機溶剤に溶解することを特徴とするバインダー樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン系成型物を塗装する場合に用いられるバインダー樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックは、軽量、防錆、デザインの自由度が広い等多くの利点があるため、近年、自動車部品、電気部品、建築資材等の材料として広く用いられている。とりわけポリオレフィン系樹脂は、価格が安く成形性・耐薬品性・耐熱性・耐水性に優れ、良好な電気特性を有するなど多くの優れた性質を有するため、工業材料として広範囲に使用されており、将来その需要の伸びも期待されている。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は極性を有する合成樹脂と異なり、非極性でかつ結晶性のため、塗装や接着が困難であるという欠点も持ち

合わせている。

【0003】塗装や接着の前処理として、成形物の表面をプラズマ処理やガス炎処理し活性化する方法、あるいは、塩素化ポリオレフィンを主成分としたプライマー（下塗り剤）を塗装すると言った方法が採られている。

【0004】自動車のポリプロピレンバンパー塗装においては、例えば、特開昭57-36128号公報、特公昭63-36624号公報に塩素化変性ポリオレフィン主成分としたプライマー組成物が開示されている。

10 【0005】これら塩素化物からなるプライマーはこれまでのポリオレフィンに対する付着性は優れるものの、最近では素材の高剛性化に伴いプライマーの付着性が十分得られない素材も現れ、従来の塩素化ポリオレフィン系樹脂ではプライマーとして十分対応できていない。

【0006】上記のように一部の素材に対しては、従来の塩素化ポリオレフィン樹脂またはその誘導体では強い接着力が得られていないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】これまでに提案されている上記プライマー組成物等は、チーグラー・ナッタ触媒を重合触媒として用いて製造したアイソタクチックポリプロピレン（IPP）を塩素化した、塩素化アイソタクチックポリプロピレンを主成分としたものであった。近年、ポリオレフィンの重合触媒としてメタロセン化合物が開発され、特開平7-138325号公報、特開平7-149975号公報などにはメタロセン化合物を重合触媒として製造したシンジオタクチックポリプロピレン（SPP）の重合例が開示されている。このSPPはIPPよりも分子量分布が狭い、任意に分子量制御が可能、融点・ガラス転移点が低いといった特徴があり、樹脂成型物とした場合には透明性に優れるため、今後発展の期待できる樹脂である。

20 【0008】SPPの一つの利用方法として、特開平7-18016号公報にはシンジオタクチックポリプロピレンの塩素化物を使用した接着剤類の例が開示されている。しかしながら、この接着剤類は単にシンジオタクチックポリプロピレンを塩素化したものを用いているため、PP成型物を塗装する場合のプライマーとして使用した場合、上塗り塗料との付着性がないといった欠点を持っている。

40 【0009】本発明は、溶剤溶解性に優れ、かつポリプロピレン系素材に対する付着性に優れた、上塗り塗料への付着性にも優れるバインダー樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、塩素含有率が0.1～40重量%、 α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物のグラフト量が0.5～10重量%（但し、塩素含有率が10～40重量%でかつ α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物のグラフト量が1～10

重量%である場合は除く)、重量平均分子量が30000~20000であるカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂及び有機溶剤からなることを特徴とするバインダー樹脂組成物により上記問題点を解決するに至った。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の原料であるポリオレフィン樹脂は、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて製造したシンジオタクチックポリオレフィンである。シンジオタクチックポリプロピレン(SPP)、あるいは、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて製造した、プロピレン- α -オレフィン共重合体などを単独又は2種以上混合して使用できる。

【0012】プロピレン- α -オレフィン共重合体に使用される α -オレフィン成分は例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン及び1-ヘキセンから選ばれる少なくとも1種の、炭素数が2または4から6の α -オレフィンが好ましく、共重合体におけるプロピレン成分と α -オレフィン成分との比に特に制限はないが、プロピレン成分が50モル%以上であることが望ましい。

【0013】ここで使用されるメタロセン触媒とは、第4族遷移金属のメタロセン化合物とトリメチルアルミニウムを加水分解して得られるメチルアルミノキサンとを組み合わせた触媒で、オレフィンの重合に際し、従来のチーグラ-ナッタ触媒と比較して、分子量分布が狭い、ランダム共重合性に優れ組成分布が狭い、共重合しうるモノマーの範囲が広いといった特徴がある。

【0014】本発明のバインダー樹脂組成物で用いるシンジオタクチックポリオレフィン樹脂は、メタロセン触媒を用いて公知の方法で製造することができる。具体的な樹脂としては、チアロ(三井化学(株)製シンジオタクチックポリプロピレンの商品名)を用いることができる。

【0015】本発明のバインダー樹脂組成物は上記シンジオタクチックポリオレフィン樹脂に α , β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物と塩素を導入することにより得られるが、その製造は次に挙げる2つの方法により製造可能である。すなわち、シンジオタクチックポリオレフィン樹脂にあらかじめ α , β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト重合させた後、塩素化反応を行う方法(第一の方法)と、塩素化反応を行った後に α , β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト重合させ方法(第二の方法)である。

【0016】以下にその具体的な製造方法を例示する。第一の方法において、まずシンジオタクチックポリオレフィン樹脂に α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合する方法は、ラジカル発生剤の存在下で上記樹脂を融点以上に加熱溶解して反応させる方法

(溶解法)、上記樹脂を有機溶剤に溶解させた後、ラジカル発生剤の存在下で加熱攪拌して反応させる方法(溶液法)等、公知の方法によって行うことができる。

【0017】溶解法の場合には、バンバリーミキサー、ニーダー、押し出し機等を使用し融点以上400℃以下の温度で短時間で反応させるので、操作が簡単であるという利点がある。

【0018】一方、溶液法に於いては、有機溶剤としてトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤を使うことが望ましいが、他にエステル系溶剤、ケトン系溶剤等を一部混合して使用しても差し支えない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化化合物系化合物が望ましい。

【0019】上記有機過酸化化合物系化合物としては、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート等があげられる。

【0020】しかしながら、溶液法の場合は α , β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合した後、次の塩素化反応をする場合には上記溶媒からクロロホルム等の塩素化溶媒に置き換える必要があるため、第一の方法では溶解法の方が好ましい。

【0021】続いて行われる塩素化反応は α , β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合したシンジオタクチックポリオレフィン樹脂をクロロホルム等の塩素系溶剤に溶解した後、紫外線を照射しながら、あるいは、上記有機過酸化物の存在下ガス状の塩素を吹き込む事により行われる。

【0022】第二の方法である塩素化反応を行った後 α , β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト重合させる方法では、まず、シンジオタクチックポリオレフィン樹脂をクロロホルム等の塩素系溶剤に溶解し、第一の方法の場合と同様に塩素化反応を行い塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂を製造した後、溶媒をトルエン、キシレン等の溶媒に変更し、次いで α , β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物を上記有機過酸化物の存在下でグラフト共重合を行う。反応温度は50℃以上、溶媒の沸点以下の温度で実施できる。

【0023】第一の方法及び第二の方法において、シンジオタクチックポリオレフィン樹脂に α , β -不飽和カル

(4)

5

ボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合する目的は、本発明のバインダー樹脂組成物をプライマーとして使用した場合に、上塗り塗料との付着性を付与するためである。塩素化ポリオレフィン(下塗り剤)として使用した場合、PP素材との付着性は良好であるが、極性の高い上塗り塗料(例えばポリウレタン塗料、メラミン塗料)との付着性はほとんどない。従って、 α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合することによって塩素化ポリオレフィンの極性を高めることが重要になる。

【0024】使用できる α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物としては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アコニット酸及びこれらの酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、メサコン酸などが例示できるが、ポリオレフィン樹脂へのグラフト性を考慮すると無水マレイン酸が最も適している。

【0025】本発明において、 α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合によって導入する量は、0.5~10重量%が最適である。0.5重量%より少ない場合は、得られたプライマー用組成物と上塗り塗料との付着性が十分得られず、10重量%以上だとプライマーとして使用した場合、耐湿性が低下する傾向にある。

【0026】カルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂の塩素含有率は、低いほどポリプロピレン系樹脂への付着性は良くなるが有機溶剤への溶解性が低下し、また、塩素含有率が高くなるとポリプロピレン系樹脂との付着性が低下するため、塩素含有率は0.1~40重量%、好ましくは1~30重量%が最適である。

【0027】さらに得られたカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された、ポリスチレン樹脂を標準とした重量平均分子量は30000~220000であることが好ましい。30000以下では樹脂の凝集力が不足し、220000以上ではスプレー作業性が低下するため好ましくない。

【0028】また、本発明の組成物は通常有機溶剤に溶解して用いる。溶液濃度は用途により適宜選択すればよいが、溶液濃度は高すぎても低すぎても塗工作業性が損なわれるため、樹脂濃度は5~30重量%が好ましい。

【0029】使用する溶剤はトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤が好ましく、他に酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、n-ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式系溶剤が使用することができる。さらには、樹脂溶液の保存安定性を高め

るために、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテル等のプロピレン系グリコールエーテルを単独または2種以上混合して上記溶剤に対し1~20%添加する事が好ましい。

【0030】本発明のバインダー樹脂組成物は有機溶剤に溶解させた樹脂組成物である。この樹脂組成物の製造は、反応溶媒であるクロロホルム等の塩素化溶媒を沸点の差を利用して上記溶媒に変換することによって可能である。また、反応の終了した反応液に安定剤としてのエポキシ化合物等を添加した後、スクリーシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給して固形化し、上記溶剤に溶解しても良い。固形化の方法はすでに知られている公知の方法、例えば押出機の吹出口部分に水中カットベレタイザーを備えたベント付押出機、ベント付き押出機及びストランド状の樹脂をカットするベレタイザー等を使用して実施できる。

【0031】本発明のバインダー樹脂組成物に使用する塩素化ポリオレフィンは紫外線や、高熱にさらされると脱塩酸を伴い劣化する。塩素化ポリオレフィンが脱塩酸により劣化を起すと、樹脂の着色とともにPP素材への付着性低下等の物性低下をはじめ、遊離する塩酸により作業環境の悪化の引き起こすことから、安定剤の添加は必須である。安定剤として特に好ましいのはエポキシ化合物である。

【0032】エポキシ化合物は特に限定されないが、塩素化樹脂と相溶するものが好ましく、エポキシ当量が100から500程度のもので、一分子中のエポキシ基が1個以上有するエポキシ化合物が例示できる。たとえば、天然の不飽和基を有する植物油を過酢酸などの過酸でエポキシ化したエポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油。また、オレイン酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の不飽和脂肪酸をエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル類。エポキシ化テトラヒドロフタレートに代表されるエポキシ化脂環化合物。ビスフェノールAや多価アルコールとエピクロヒドリンを縮合した、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が例示される。また、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェノールポリエチレンオキサイドグリシジルエーテル等に代表されるモノエポキシ化合物類が例示される。また、ポリ塩化ビニル樹脂の安定剤として使用されている、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の金属

石鹸類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチルマレート等の有機金属化合物類、ハイドロタルサイト類化合物も使用でき、これらを併用して使用してもよい。

【0033】本発明にかかるバインダー樹脂組成物はそのままコーティングして用いてもよいが、溶剤、顔料、その他の添加剤を加えて用いてもよい。また、該組成物はそれだけでバランスのとれた塗膜物性を示すが、必要であれば環化ゴム、石油樹脂、クマロンインデン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂などをさらに添加して用いても差し支えない。

【0034】

【作用】シンジオタクチックポリプロピレン(SPP)の特徴の一つは、アイソタクチックポリプロピレン(IPP)よりも若干結晶性が低く、軟化温度も低いことである。したがって、塩素含有率を非常に低くしても溶剤への溶解性が良い。しかも、塩素含有率を低く設定できることから、ポリオレフィン系素材への付着性も良好である。また、 α, β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物をグラフト共重合することによる樹脂の極性が高くなることによって、上塗り付着性が得られたものと考えら

れる。

【0035】また、SPPは分子量分布が非常に狭い(M_w/M_n = 約2)ことも特徴として挙げられる。本発明においてはこの塩素化SPPの分子量分布が狭いことが、高付着性向上に寄与していることが判明した。即ち、低分子量成分は素材との付着性、耐ガソリン性に不利になり、低分子量成分を多く含んでいる塩素化IPPでは耐溶剤性等は良くない。

【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれによって限定されるものではない。

【0037】【実施例-1】シンジオタクチックポリプロピレン(SPP 三井化学株式会社製 MI = 3.7q/10min)を二軸押出機(L/D=34、 ϕ 40mm、第1バレル~第7バレル)に供給し、滞留時間が10分、バレル温度は350°C(第1バレル~第7バレル)で熱減成を行い、190°Cにおける溶融粘度が約2000mPa・sのSPPを得た。この樹脂5kgを攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で190°Cに加熱溶解させた。フラスコ内の窒素置換を10分間行った後、攪拌しながら無水マレイン酸250gを約5分かけて投入し、ラジカル発生剤としてジブチルパーオキシド20gを約30分間かけて滴下した。さらに30分間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら未反応の無水マレイン酸を取り除いた。次にこの生成物をガラスライニングされた反応釜に投入し、50Lのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中6回抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去した後、トルエンで置換し無水マレイン酸で変性された塩

素化SPPの30重量%トルエン溶液を得た。安定剤としてエビコート828(油化シェルエボキシ(株)製)を対樹脂4%添加した。表1に得られた樹脂の塩素含有率、無水マレイン酸のグラフト量、重量平均分子量を示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。

【0038】得られた樹脂溶液(固形分30%)または、1ヶ月放置した樹脂溶液(固形分30%)100gと二酸化チタン20gをサンドミルで3時間混練した後、NO.4フォードカップで13~15秒/20°Cになるようにキシレンで粘度調整を行い、シンジオタクチックポリプロピレン(SPP 三井化学株式会社製 MI = 3.7q/10min)で押し出し成型された試験板にエアースプレーガンによって膜厚が約10 μ mになるように塗装した。次に、2液硬化型ウレタン塗料を塗装した(膜厚約30 μ m)。80°Cで30分乾燥し、室温にて24時間放置し物性評価を行った。ブライマー試験結果を表2に示す。

【0039】また、上記の粘度調整を行った塗料を超高剛性ポリプロピレン板(TX-933A、三菱化学(株)製)にエアースプレーガンによって膜厚が約10 μ mになるように塗装した。次に、2液硬化型ウレタン塗料を塗装した(膜厚約30 μ m)。80°Cで30分乾燥し、室温にて24時間放置し物性評価を行った。ブライマー試験結果を表3に示す。

【0040】【実施例-2】シンジオタクチックポリプロピレン(SPP 三井化学株式会社製 MI = 3.7q/10min)5kgをガラスライニングされた反応釜に投入し、50Lのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中6回抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去し、トルエンで置換し塩素化SPPの30重量%トルエン溶液を得た。それぞれの塩素含有率は14.2、18.2、20.8、22.3、25.1、32.2 wt%であった。

【0041】上記の反応によって得られた6水準の塩素含有率の塩素化SPPの30%トルエン溶液333gを攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中にそれぞれ投入し90°Cに攪拌加温した。それぞれに無水マレイン酸を10g、8g、6g、4g、4g、5gを添加溶解し、ラジカル発生剤としてベンゾイルパーオキシドをそれぞれ、4g、4g、3g、5g、1g、1gを添加して反応を開始した。3時間90°Cで攪拌した後トルエンにて溶液濃度を30%に調整した。安定剤としてそれぞれエビオールSB(日本油脂(株)製)を対樹脂4%添加した。

【0042】表1に得られた樹脂の塩素含有率、無水マレイン酸のグラフト量、重量平均分子量を示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。更に実施例1と同様にブライマー試験を実施した。結果を表2及び表3に示す。

【0043】【実施例-3】シンジオタクチックポリプロ

(6)

9

ロビレン (SPP 三井化学株式会社製 $MI = 3.7q/10min$) 10kgに対し、無水マレイン酸0.6kg、ジ-*t*-ブチルパーオキシド0.2kgの割合で混合した樹脂ペレットを、二軸押出機(L/D=34、 $\phi 40mm$ 、第1バレル～第7バレル、第7バレルには脱気用ベントを装備)に供給して反応を行った。反応は滞留時間が10分、バレル温度は190°C(第1バレル～第7バレル)で行い、第7バレルでは残存する未反応の無水マレイン酸を減圧操作により除去した。得られた生成物の190°Cにおける熔融粘度が約3000mPa・s、無水マレイン酸のグラフト量が4%の無水マレイン酸変性SPPを得た。

【0044】この樹脂5kgをガラスライニングされた反応釜に投入し、50Lのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中6回抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去した後、トルエンで置換し無水マレイン酸で変性された塩素化SPPの30重量%トルエン溶液を得た。安定剤としてエビコート828(油化シェルエポキシ(株)製)を対樹脂4%添加した。

【0045】表1に得られた樹脂の塩素含有率、無水マレイン酸のグラフト量、重量平均分子量を示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。更に実施例1と同様にブライマー試験を実施した。結果を表2及び表3に示す。

【0046】[比較例1] 190°Cにおける熔融粘度が約2300mPa・sのアイソタクチックポリプロピレン(IPP) 5kgを攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で190°Cに加熱溶解させた。フラスコ内の窒素置換を10分間行った後、攪拌しながら無水マレイン酸250gを約5分かけて投入し、ラジカル発生剤としてジ-*t*-ブチルパーオキシド20gを約30分かけて滴下した。さらに30分間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら未反応の無水マレイン酸を取り除いた。次にこの生成物をガラスライニングされた反応釜に投入し、50Lのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中4回抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去し、トルエンで置換し無水マレイン酸で変性された塩素

化IPPの30重量%トルエン溶液を得た。安定剤としてそれぞれエビオールSB(日本油脂(株)製)を対樹脂4%添加した。

【0047】表1に得られた樹脂の塩素含有率、無水マレイン酸のグラフト量、重量平均分子量を示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。更に実施例1と同様にブライマー試験を実施した。結果を表2及び表3に示す。

【0048】[比較例2] シンジオタクチックポリプロピレン(SPP 三井化学株式会社製 $MI = 3.7q/10min$) を二軸押出機(L/D=34、 $\phi 40mm$ 、第1バレル～第7バレル)に供給し、滞留時間が10分、バレル温度が350°C(第1バレル～第7バレル)の条件で熱減成を行い、190°Cにおける熔融粘度が約2000mPa・sのSPPを得た。次にこのSPP5kgをガラスライニングされた反応釜に投入し、50Lのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながらガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中4回抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去した後、トルエンで置換し塩素化SPPの30重量%トルエン溶液を得た。安定剤としてエビコート828(油化シェルエポキシ(株)製)を対樹脂4%添加した。

【0049】表1に得られた樹脂の塩素含有率、重量平均分子量を示す。得られた樹脂溶液を室温にて1ヶ月放置したが、液状、外観に変化は見られなかった。更に実施例1と同様にブライマー試験を実施した。結果を表2及び表3に示す。

【0050】[比較例3] 実施例1とまったく同様な操作を行い、塩素含有率が14～34wt%の範囲にある6水準の無水マレイン酸で変性された塩素化SPPを得たが、エポキシ化合物は添加しなかった。

【0051】表1に得られた樹脂の塩素含有率、重量平均分子量を示す。この樹脂溶液を1ヶ月室温で放置しておいたところ、いずれの樹脂溶液も赤褐色に変色した。製造直後の樹脂溶液及び室温で1ヶ月放置した樹脂溶液について、実施例1と同様にブライマー試験を実施した。結果を表2及び表3に示す。

【0052】

【表1】

40

表1

		塩素 含有率 (wt%)	無水TiCl ₄ 濃 (wt%)	平均分子量1)			液状
				Mw	Mn	Mw/Mn	
実施例1	1	14.7	3.9	52800	27800	1.90	良好
	2	17.1	3.7	55000	27300	2.01	良好
	3	19.5	3.5	54400	27600	1.97	良好
	4	22.6	3.4	56000	27400	2.03	良好
	5	26.1	3.3	56000	27400	2.04	良好
	6	33.4	2.9	54000	26500	2.04	良好
実施例2	1	14.2	8.5	74000	36600	2.02	良好
	2	18.2	6.7	42000	21000	2.02	良好
	3	20.8	5.3	69200	35500	1.95	良好
	4	22.3	3.6	123000	60300	2.04	良好
	5	25.1	3.4	200000	98000	2.04	良好
	6	32.2	4.4	210000	102900	2.04	良好
実施例3	1	2.0	3.9	84000	41600	2.02	良好
	2	5.9	3.8	82000	40800	2.01	良好
	3	9.9	3.6	76200	38700	1.97	良好
	4	16.8	3.3	75000	37000	2.03	良好
	5	22.1	3.1	73000	36000	2.04	良好
	6	28.1	2.9	68000	33000	2.04	良好
比較例1	1	19.1	3.7	測定不能			ゲル状
	2	20.6	3.5	65000	20900	3.11	良好
	3	22.4	3.4	65000	22100	2.94	良好
	4	25.1	3.3	65000	22000	2.96	良好
比較例2	1	18.6	0	65000	32000	2.02	良好
	2	20.3	0	65000	32000	2.02	良好
	3	23.2	0	65000	32000	2.02	良好
	4	30.1	0	65000	32000	2.02	良好
比較例3	1	14.4	3.9	56000	27800	2.01	不良2)
	2	17.6	3.7	52100	27300	1.91	不良2)
	3	20.1	3.5	56000	27600	2.03	不良2)
	4	22.6	3.4	56000	27400	2.03	不良2)
	5	26.5	3.3	54300	27400	1.98	不良2)
	6	33.3	2.9	54000	26500	2.04	不良2)

1) Mwは重量平均分子量、Mnは数平均分子量、Mw/Mnは分散度を示す

2) 1ヶ月室温に放置後、赤褐色に変色

【0053】

【表2】

表2

(対シンジオタクチックポリプロピレン素材)

		製造直後			1ヶ月保存後		
		付着性	耐カブリ性	耐湿性	付着性	耐カブリ性	耐湿性
実施例1	1	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	4	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	5	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	6	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
実施例2	1	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	4	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	5	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	6	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
実施例3	1	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	4	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	5	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	6	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
比較例1	1	実施せず			実施せず		
	2	30/100 1)	不良	不良	20/100 1)	不良	不良
	3	20/100 1)	不良	不良	20/100 1)	不良	不良
	4	0/100 1)	不良	不良	0/100 1)	不良	不良
比較例2	1	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
	2	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
	3	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
	4	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
比較例3	1	100/100	良好	良好	70/100 2)	不良	不良
	2	100/100	良好	良好	70/100 2)	不良	不良
	3	100/100	良好	良好	10/100 1)	不良	不良
	4	100/100	良好	良好	10/100 1)	不良	不良
	5	100/100	良好	良好	10/100 1)	不良	不良
	6	100/100	良好	良好	10/100 1)	不良	不良

1) 素材とプライマー間での層間剥離

2) プライマーとトップ塗料間での層間剥離

表3 (対超高剛性ポリプロピレン素材)

		製造直後			1ヶ月保存後		
		付着性	耐ガソリン性	耐湿性	付着性	耐ガソリン性	耐湿性
実施例1	1	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	4	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	5	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	6	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
実施例2	1	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	4	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	5	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	6	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
実施例3	1	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	4	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	5	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	6	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
比較例1	1	実施せず			実施せず		
	2	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	3	100/100	良好	良好	100/100	良好	良好
	4	70/100 1)	不良	不良	55/100 1)	不良	不良
比較例2	1	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
	2	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
	3	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
	4	0/100 2)	不良	不良	0/100 2)	不良	不良
比較例3	1	80/100 2)	不良	不良	50/100 2)	不良	不良
	2	70/100 2)	不良	不良	10/100 1)	不良	不良
	3	50/100 2)	不良	不良	0/100 1)	不良	不良
	4	10/100 1)	不良	不良	0/100 1)	不良	不良
	5	0/100 1)	不良	不良	0/100 1)	不良	不良
	6	0/100 1)	不良	不良	0/100 1)	不良	不良

1) 素材とプライマー間での層間剥離

2) プライマーとトップ塗料間での層間剥離

【0055】・付着性

塗面上に2mm間隔で素地に達する100個の碁盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180°方向に引き剥し、塗膜の残存する程度で判定した。

・耐ガソリン性

塗装板をレギュラーガソリン/エタノール=9/1(v/v)に12 40分浸漬し塗膜の状態を観察した。

・耐湿性

40℃の温水に塗装板を240時間浸漬し、塗膜の状態と付着性を調べた。

【0056】

【発明の効果】表1の結果からSPPの塩素化物は、塩素含有率が低くても液状が良好であり、表2の結果から、カルボキシル基含有塩素化SPPはSPP素材への付着性および上塗り塗料との付着性が、カルボキシル基含有塩素化IPよりも優れることが分かる。また、表3の結果から、カルボキシル基含有塩素化SPPは従来の超高剛性PP素材に対する付着性も優れることが分かった。これらの結果より、本発明のカルボキシル基含有塩素化シンジオタクチックポリオレフィンがバインダー樹脂として有用な樹脂であることが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 9 D 151/06
163/00C 0 9 D 151/06
163/00

F ターム (参考) 4J002 BB241 BN051 BN091 CD052
 CD162 EA016 EA026 EA056
 EE026 EL027
 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
 AC08A AC09A AC10A AC18A
 AC19A AC20A AC26A AC27A
 AC28A BA00A BA01B BB00A
 BB01B BC25B EB02 EB05
 EB08 EB09 EB10 GA12
 4J038 CB091 CB171 CP031 CP051
 DB002 DB022 DB032 DB052
 DB062 DB242 DB262 GA06
 GA12 JA69 KA06 KA12 LA01
 MA07 MA09 MA14 MA16 NA12
 NA24 PA18 PB05 PB07 PB09
 PC08